

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-324957

出 願 人

Applicant(s):

株式会社リコー

2001年 7月27日

特許庁長官
ATTORNEY
GENERAL

及川耕造

【書類名】 特許願

【整理番号】 0007820

【提出日】 平成12年10月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 画像形成方法、画像形成装置及びそれに用いられるトナ
ー

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 樋口 博人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 佐々木 文浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 岩本 康敬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 松田 浩明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 中井 洋志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 朱 冰

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 近藤 麻衣子

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【選任した代理人】

【識別番号】 100089299

【弁理士】

【氏名又は名称】 旭 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013479

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808573

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法、画像形成装置及びそれに用いられるトナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内部に磁界発生手段を有し、トナーとキャリアとを少なくとも含む二成分現像剤を担持して搬送する現像剤担持体と、該現像剤担持体に担持されて搬送される現像剤の量を規制する第 1 の規制部材と、該第 1 の規制部材よりも現像剤担持体上の現像剤の搬送方向上流側に配設され、第 1 の規制部材により掻き落とされた現像剤を収容する現像剤収容部と、該現像剤収容部の搬送方向上流側に配設され現像剤担持体にトナーを供給するトナー収容部と、現像剤担持体上の現像剤のトナー濃度が上昇し、現像剤の層厚が増加した場合に現像剤の増加分の通過を規制するよう現像剤担持体との間隙が設定されている第 2 の規制部材を少なくとも有し、該第 2 の規制部材により現像剤担持体上の現像剤のトナー濃度の変化に応じて、現像剤とトナーとの接触状態を変化させて、現像剤担持体上の現像剤のトナー取り込み状態を変化させることが可能な画像形成装置に使用する現像剤として、前記トナーが、結着樹脂、離型剤、磁性体を少なくとも含有する静電荷現像用トナーであって、該結着樹脂が非線状ポリエステル樹脂（A）と、線状ポリエステル樹脂（B）と、縮重合系樹脂の原料モノマーと付加重合系樹脂の原料モノマーを含む混合物を用い、同一反応容器中で縮重合反応と付加重合反応を並行反応して行うことにより得られる樹脂（C）を含有する磁性トナーとキャリアとを少なくとも含有する現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法および画像形成装置。

【請求項 2】 前記離型剤をトナー 1 0 0 重量部に対して 1 ～ 2 0 重量部含有することを特徴とする請求項 1 記載の画像形成方法および画像形成装置。

【請求項 3】 前記離型剤のトナーバインダー中に分散させる前の体積平均粒径が 1 0 ～ 8 0 0 μ mであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の画像形成方法および画像形成装置。

【請求項 4】 前記結着樹脂が、 C_{10} ～ C_{20} の直鎖状アルキル基を有するポリエステル樹脂、およびガラス転移点（ T_g ）が下記式を満足することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の画像形成方法および画像形成装置。

$$T_m(A) > T_m(C) > T_m(B)$$

$$|T_g(A) - T_g(B)| < 10 \quad (^\circ\text{C})$$

$$30 \leq T_m(A) - T_m(B) \leq 60 \quad (^\circ\text{C})$$

【請求項 5】 前記非線状ポリエステル樹脂 (A) の酸価が 20～70 mg KOH/g であり、かつ線状ポリエステル樹脂 (B) の酸価が 7～70 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の画像形成方法および画像形成装置。

【請求項 6】 前記トナーの体積平均粒径 (D₄) が 5～10 μm であり、かつ 5 μm 以下の粒子が 20～75 個数% 含有していることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の画像形成方法および画像形成装置。

【請求項 7】 前記トナーが 3 価以上のサリチル酸金属化合物を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の画像形成方法および画像形成装置。

【請求項 8】 前記サリチル酸金属化合物の含有量がトナー 100 重量部に対して、0.05～10 重量部であることを特徴とする請求項 7 記載の画像形成方法および画像形成装置。

【請求項 9】 前記ポリマー樹脂 (A)、(B)、(C) の少なくとも 1 つが水酸基価が 20 mg KOH/g 以上であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の画像形成方法および画像形成装置。

【請求項 10】 前記離型剤として、脱遊離脂肪酸型カルナバワックスを含有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の画像形成方法および画像形成装置。

【請求項 11】 転写材に形成したトナー像を、2 本のローラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行う定着方法であって、トナー像支持面と接触する側の定着ローラの厚みが 0.7 mm 以下で、且つ 2 本のローラ間に加わる面圧 (ローラ荷重/接触面積) が $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下である定着方法を用いるこ

【請求項 12】 請求項 1～11 のいずれかに記載の画像形成方法および画像形成装置。

【請求項 12】 請求項 1～11 のいずれかに記載の画像形成方法および画

像形成装置に使用されるトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真法、静電記録法、静電印刷法など静電潜像を現像するとき用いられる画像形成方法及び画像形成用装置およびこれに用いるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、トナーを用いて静電潜像を現像する方法としては、磁気ブラシ現像法（米国特許第2874063号明細書参照）に代表される二成分現像方法や一成分現像法などが知られている。

【0003】

二成分現像法に用いられる乾式二成分現像剤は、比較的大きな粒子表面上に微小なトナー粒子が、両粒子の摩擦により発生した電気力により保持されており、静電潜像に近接すると、静電潜像が形成する電界によるトナー粒子に対する潜像方向への吸引力が、トナー粒子とキャリア粒子間の結合力に打ち勝って、トナー粒子は静電潜像上に吸引付着されて静電潜像が可視化されるものである。そして、現像剤は現像によって消費されたトナーを補充しながら反復使用される。

【0004】

したがって、この二成分現像法では安定した画像濃度を得るためにキャリアとトナーの混合比（トナー濃度）を一定にする必要があり、そのためのトナー補給機構やトナー濃度センサを搭載する必要があるために、現像装置が大型になり、その動作機構も複雑になるという欠点がある。

【0005】

一方、一成分現像法では前記二成分現像法のようにキャリア粒子とトナー粒子とを混合して現像剤として用いる必要がなく、トナー粒子のみを用いて現像する。トナー粒子は、静電潜像に近接すると静電潜像が形成する電界による吸引力により現像スリーブ上にトナーを保持し、静電潜像に近接すると静電潜像が形成する

電界によるトナー粒子に対する潜像方向への吸引力が、トナー粒子と現像スリーブ間の結合力に打ち勝って、トナー粒子は静電潜像上に吸引付着されて静電潜像が可視化されるものである。

【 0 0 0 6 】

従って、一成分現像法ではトナー濃度を制御する必要が無いために、現像装置が小型化できるという利点があるが、現像領域でのトナーの粒子数が二成分に比べて少ないために感光体上へのトナーの現像量が十分ではなく、高速の複写機への対応が困難であった。

【 0 0 0 7 】

これらの欠点を改良する方法として特公平 5 - 6 7 2 3 3 号公報に開示されているようなトナー濃度制御を必要としない二成分現像法が提案されているが、これは現像スリーブ周辺の現像剤がトナー供給部分でトナーを現像剤中に取り込み、現像剤を層厚規制部材で規制を加えてトナーの帯電を行なうために、トナーを補給する補給機構やトナー濃度を検知するセンサが必要ないが、従来の二成分現像装置に比べて現像剤量を多くすることができないために、現像スリーブの線速が速くなる高速機の場合には、トナーに十分に帯電することができず地肌汚れが発生する。また、トナーに十分な帯電を付与しようとする場合には層厚規制部材での規制ストレスを強くする必要があるのであるため、現像剤粒子同士の衝突等による発熱でキャリア表面にトナーの膜が形成されるいわゆるスペント化が生じ、キャリアの帯電特性が使用時間とともに低下しトナー飛散、地肌汚れ等が発生するという欠点があった。

【 0 0 0 8 】

また、上記のような小型の現像装置に用いる現像剤には、短時間で補給されたトナーに帯電を付与する必要があるため、補給されたトナーが現像剤と速やかに混合するようにトナーに多量の流動性向上剤を添加していたが、このような現像剤を繰り返し使用すると、トナー中の過剰の流動性向上剤が静電潜像担持体上に付着し、トナーの流動性を低下させる。また、トナーの流動性を向上させるために攪拌ストレスを大きくした場合には前記スペント化の現象以外にも、トナーの帯電量が必要以上に大きくなるいわゆるチャージアップ現象も起きるという問題

がある。また、これらの小型の現像装置では現像剤の量が少ないため、現像剤が保持しているトナー量が少なく、画像面積の多い原稿を連続して複写した場合にはトナーの消費量が多くなり、現像剤中のトナー濃度が極端に変化するため画像濃度が低くなるという欠点があった。

【 0 0 0 9 】

また、この現像装置では、現像剤の動きが活発な箇所とそうでない箇所、あるいは現像剤の多い箇所と少ない箇所においてトナーの取り込み量が異なり、部分的にトナー濃度が不安定となって画像濃度ムラや地肌汚れが発生し易い。そこで、トナーホッパー内に2つのトナー供給部材を配設し、各トナー供給部材で形成される経路に現像剤を通過させることにより、装置長手方向における濃度ムラや地肌汚れを解決する技術が特開昭63-4282号公報に開示されている。

【 0 0 1 0 】

しかし、上記公報に開示された技術では、トナー供給部材を2つ使用するため、現像ユニットが大型化してしまうと共にコストアップしてしまうという問題点がある。

【 0 0 1 1 】

また、近年、省エネルギー要望から定着時にトナーに与えられる熱エネルギーは小さくなる傾向にある。電子写真法における定着方式としては、そのエネルギー効率の良さから、加熱ヒートローラ方式が広く一般に用いられており、特に省エネルギーのために、画像形成装置をスイッチオンしてから画像形成が可能となるまでの待機時間（装置のウォーム アップ タイム）に要する電力を可能な限り小さくするために、待機時の定着ローラへの電力消費量の削減と待機時間の短縮が強く要望されている。

【 0 0 1 2 】

1999年度の国際エネルギー機関（IEA）のDSM（Demand-side Management）プログラム中には、次世代複写機の技術調達プロジェクトとして、省エネルギー型複写機の開発が推進されている。

は、前記待機時間が10秒以内、待機時の消費電力が10～20ワット以下（複写速度で異なる）とするよう、従来の複写機に比べて飛躍的な省エネ化の達成が

要求されている。

【 0 0 1 3 】

この要求を達成するための方法の一つとして、加熱ヒートローラ等の定着部材を低熱容量化させて、トナーの温度応答性を向上させる方法が考えられるが、十分満足できるものではない。

【 0 0 1 4 】

前記要求を達成し待機時間を極小にするためには、トナー自身の定着温度を低下させることが必須の技術達成事項であると考えられる。

【 0 0 1 5 】

また近年、市場では高品質の画像への要求が高まり、従来のような体積平均径が $10 \sim 15 \mu m$ のトナーでは、十分な高画質が得られなくなってきており、さらに小粒径のトナーが求められている。しかしながら、トナー粒径は微粒子化が進めば進むほど、画像以外の部分において種々の問題が発生し、特に定着工程においては、ハーフトーン部における紙などの被定着材へのトナー付着量が減少して、被定着材の凹部に転写されたトナーに対して加熱部材から与えられる熱量が極端に少なくなるためオフセット現象が発生し易くなる等の欠点がある。

【 0 0 1 6 】

これらの問題を解決するものとして、特性の異なる二種類のポリエステル樹脂を用いる方法がいくつか提案されている。たとえば、非線状ポリエステル樹脂と線状ポリエステル樹脂を混合させる方法（特開昭 6 0 - 9 0 3 4 4 号公報）、ガラス転移点（ T_g ） $50^\circ C$ 以上、軟化点 $200^\circ C$ 以下の架橋ポリエステル樹脂と軟化点 $150^\circ C$ 以下、分子量 $3,000 \sim 50,000$ の直鎖ポリエステル樹脂を混合させる方法（特開昭 6 4 - 1 5 7 5 5 号公報）、分子量 $5,000$ 以上、分散比 20 以上の非線状高分子ポリエステル樹脂と分子量 $1,000 \sim 5,000$ 、分散比 4 以下の非線状ポリエステル樹脂を含有させる方法（特開平 2 - 8 2 2 6 7 号公報）、酸価 $5 \sim 60$ の線状ポリエステル樹脂と酸価 5 未満の非線状ポ

リエステル樹脂を混合させる方法（特開平 3 - 4 1 4 7 0 号公報）等がある。

また、定着

性に優れるポリエステル樹脂に粉碎性の優れるスチレンアクリル樹脂を混合した系が特開昭49-6931号公報、特開昭54-114245号公報など示されているが、ポリエステル樹脂とスチレンアクリル樹脂は本来相溶性が悪いために、単に機械的に混合を行なっただけでは、不均一となり、トナー化の時に帯電制御剤や離型剤の分散が悪くなり、地肌汚れなどの不具合があった。

【0017】

そこで、ポリエステル系樹脂とスチレン系樹脂を同一容器内で重合反応を行なうことによって得られた樹脂を用いた方法（特開平4-142301号公報、特開平7-98517号公報、特開平8-320593号公報）により上記欠点の解消が図られている。しかしながら、近年、低温定着化はますます進み、さらなる低温定着化とこのような現像装置に用いられる現像剤は、常にトナーとキャリアの混合比率が高い状態で使用されるために、このような方法だけでは、現像剤の担持搬送部材や潜像担持体に付着してフィルミング現象などの現像障害を引き起こすために、低温定着性とホットオフセット性の両立による定着温度範囲の確保と耐熱保存、粉碎性、地肌汚れなどの画像品質を満足すべきレベルには達成していない。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高画質で低温定着性と耐ホットオフセット性、耐熱保存性、生産性を確保でき、トナー補給機構等を必要としない小型で安価な現像装置において、トナーへの帯電付与が十分に行われ、トナー飛散や地肌汚れ、スジ状汚れのない良好な画像をえることができる画像形成方法・装置及びそれに用いられるトナーを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために、トナーを構成する成分に着目し鋭意研究の結果、次の発明を達成した。

【0020】

すなわち、内部に磁界発生手段を有し、トナーとキャリアとを少なくとも含む

二成分現像剤を担持して搬送する現像剤担持体と、該現像剤担持体に担持されて搬送される現像剤の量を規制する第 1 の規制部材と、該第 1 の規制部材よりも現像剤担持体上の現像剤の搬送方向上流側に配設され、第 1 の規制部材により掻き落とされた現像剤を収容する現像剤収容部と、該現像剤収容部の搬送方向上流側に配設され現像剤担持体にトナーを供給するトナー収容部と、現像剤担持体上の現像剤のトナー濃度が上昇し、現像剤の層厚が増加した場合に現像剤の増加分の通過を規制するよう現像剤担持体との間隙が設定されている第 2 の規制部材を少なくとも有し、該第 2 の規制部材により現像剤担持体上の現像剤のトナー濃度の変化に応じて、現像剤とトナーとの接触状態を変化させて、現像剤担持体上の現像剤のトナー取り込み状態を変化させることが可能な画像形成装置に使用する現像剤として、前記トナーが、結着樹脂、離型剤、磁性体を少なくとも含有する静電荷現像用トナーであって、該結着樹脂が非線状ポリエステル樹脂（A）と、線状ポリエステル樹脂（B）と、縮重合系樹脂の原料モノマーと付加重合系樹脂の原料モノマーを含む混合物を用い、同一反応容器中で縮重合反応と付加重合反応を並行反応して行うことにより得られる樹脂（C）（以下ハイブリット樹脂）を含有する磁性トナーとキャリアとを少なくとも含有する現像剤を用いることにより、トナー補給機構等を必要としない小型で安価な現像装置であっても、高画質で低温定着性と耐ホットオフセット性、耐熱保存性、生産性を確保でき、トナーへの帯電付与が十分に行われ、トナー飛散や地肌汚れ、スジ状汚れのない良好な画像を提供できることを見出した。

【 0 0 2 1 】

これまで以上の省エネルギーを達成するためのトナー低温定着化として、低温定着性を有する線状ポリエステル樹脂（B）と、耐ホットオフセット性を有する非線状ポリエステル樹脂（A）を使用することで、樹脂の分散性を高め定着可能温度範囲を広げることが可能である。しかし、従来の低温定着性の高いポリエステル樹脂のみを混合して使用した場合、樹脂が柔らかいこととポリマー自身の相溶性も不十分であった。

【 0 0 2 2 】

逆に、ポリエステル樹脂に付加重合系反応のみによって得られる樹脂を混合した場合、樹脂（Ａ）、（Ｂ）との相溶性の差が大きくなり、粉碎性は改良されるものの帯電制御剤や離型剤等の分散が悪くなり、地肌汚れやフィルミングなどの不具合があった。

【 0 0 2 3 】

そこで、本発明では、ポリエステル樹脂（Ａ）、（Ｂ）にハイブリット樹脂（Ｃ）を加えることにより、ハイブリット樹脂（Ｃ）がポリエステル樹脂（Ａ）、（Ｂ）中に、微分散されることにより幅広い定着可能温度幅の確保を達成しつつ、生産性と熱保存性を損なうことなく、また常にトナーとキャリアの混合比率が高い状態で使用される該現像装置においても、トナー飛散や地肌汚れ、スジ状汚れのない画像を提供できる。

【 0 0 2 4 】

また特に、該非線状ポリエステル樹脂（Ａ）と線状ポリエステル樹脂（Ｂ）とハイブリット樹脂（Ｃ）の軟化点（ T_m ）とガラス転移点（ T_g ）が下記式を満足した場合、更なる定着可能温度幅と粉碎性を高めることが可能である。

【 0 0 2 5 】

$$T_m(A) > T_m(C) > T_m(B)$$

$$|T_g(A) - T_g(B)| < 10 \quad (^\circ\text{C})$$

$$30 \leq T_m(A) - T_m(B) \leq 60 \quad (^\circ\text{C})$$

$T_m(A) > T_m(C) > T_m(B)$ を満足することによって、地肌汚れに改善効果がある。これは、ハイブリッド樹脂（Ｃ）が非線状ポリエステル樹脂（Ａ）と線状ポリエステル樹脂（Ｂ）をうまく分散させるためと考えられる。また、 $|T_g(A) - T_g(B)|$ を 10°C 以下とすることで、低温定着性とホットオフセット性が両立でき十分な定着可能温度領域を保つことができる。より好ましくは 7°C 以下である。また、 $T_m(A) - T_m(B)$ を $30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ とすることで低温定着性とホットオフセット性が両立でき十分な定着可能温度領域を保つこ

【 0 0 2 6 】

また特に、非線状ポリエステル樹脂（Ａ）の酸価が $20 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$

以上であり、かつ線状ポリエステル樹脂（Ｂ）の酸価が $7 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ である場合に、低温定着性に優れている。これは、酸価を高くすることで、紙と樹脂との相溶性がよくなりさらなる低温定着化が図れたためと考えられる。 70 mg KOH/g を超えた場合は、空気中の水分の影響を受けやすく、トナー帯電量が不足し、画像濃度に不具合がある。

【 0 0 2 7 】

また、トナーの体積平均粒径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、かつ $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子が $20 \sim 75$ 個数%の粒度分布を持つ場合において細線再現性に優れている。

【 0 0 2 8 】

本発明において粒度分布の測定は、米国コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンター T A II に個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及び P C 9 8 0 1 パーソナルコンピューター（N E C 製）接続して用いた。電解液は、1 級塩化ナトリウムを用いて $1\% \text{ NaCl}$ 水溶液に調整した。測定方法としては、前記電解液 $50 \sim 100 \text{ ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1 \sim 5 \text{ ml}$ 加え、試料を $1 \sim 10 \text{ mg}$ 加える。これを、超音波分散機で1分間の分散処理を行なう。別のビーカーに電解水溶液 $100 \sim 200 \text{ ml}$ を入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、前記コールターカウンター T A - II 型によりアパーチャーとして $100 \mu\text{m}$ アパーチャーを用いて個数を基準として $2 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒子の 30000 個の粒度分布を測定し、 $2 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒子の体積分布と個数分布を算出し、体積分布から求めた重量基準の体積平均粒径（D 4 : 各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする）を求めた。

【 0 0 2 9 】

また、3 価以上のサリチル酸金属錯体を含有させることで、金属錯体が、樹脂とワックスの反応性が高い部分と反応し軽度の架橋構造を作ること耐ホットオフセットの改良効果がある。中心金属の価数が3未満の場合は、結合が2次元な

【 0 0 3 0 】

また、サリチル酸金属化合物の含有量がトナー 100 重量部に対して、 0.0

5～10重量部含有した場合耐ホットオフセット性への効果がある。0.05重量部未満の場合その効果が十分でなく、10重量部を超えるとホットオフセット性はさらに優れるが、低温定着性が不十分である。

【0031】

また、樹脂(A)、(B)、(C)の少なくとも1つが水酸基価が20mg KOH/g以上である場合、ホットオフセット性が優れている。これは、樹脂の水酸基価がサリチル酸金属錯体との架橋構造に反応しやすい部位として関与していると考えられる。樹脂の水酸基価が20mg KOH/g未満の場合はホットオフセット性への効果が小さい。

【0032】

また、脱遊離脂肪酸型カルナバワックスを含有することでホットオフセット性への効果が高くなる。

【0033】

また定着方法として、転写材に形成したトナー像を、2本のローラの間を通すことによって加熱溶融して定着を行う定着方法であって、トナー像支持面と接触する側の定着ローラの厚みが0.7mm以下で、且つ2本のローラ間に加わる面圧(ローラ荷重/接触面積)が 1.5×10^5 Pa以下の定着時のエネルギーが低い装置であっても、上記トナーとすることで低温定着性を損なわずに定着することが可能である。

【0034】

次に本発明のトナーに用いられる材料について詳細に説明する。

本発明で用いられるポリエステル樹脂としては、多価ヒドロキシ化合物と多塩基酸との縮重合によって得られるポリマーである。多価ヒドロキシ化合物としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等の2つのヒドロキシル基を含有する脂環式化合物、ビスフェ

ノール系化合物等である。多塩基酸としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメチル酸、ピロギロン酸等の芳香族多塩基酸、安息香酸、アジピン酸等の脂肪族多塩基酸、リンゴ酸、クエン酸等の有機酸等である。トナー用樹脂としては、ヒドロキシ化合物には、ヒドロキシル基を3個以上含むものを包含される

【0035】

多塩基酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、マロン酸等の2価カルボン酸の他、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸等の3価以上の多価カルボン酸単量体を挙げることができる。ここで、ポリエステル樹脂のガラス転位温度 T_g は熱保存性の関係から55℃以上がよく、より好ましくは60℃以上が良い。

【0036】

これら多価ヒドロキシ化合物と多塩基酸との縮重合反応においては、反応原料等の相違によって、得られるポリエステル樹脂は、非線状の構造を有するポリマーとなる場合と線状の構造を有するポリマーとなる場合がある。本発明においては、非線状ポリエステル樹脂(A)と線状ポリエステル樹脂(B)の両方を使用するものである。

【0037】

本明細書で言う非線状ポリエステル樹脂とは実質的な架橋構造を有するポリエステル樹脂を意味し、線状ポリエステル樹脂とは架橋構造を実質的に有しないポリエステル樹脂を意味する。

【0038】

本発明で用いるハイブリット樹脂としては、例えば上記記載のポリエステル、ポリエステル・ポリアミド、ポリアミドからなる郡より選ばれる1種以上が用いられる。従って、縮重合系樹脂の原料としては、縮重合によりこれら樹脂が得られるものであれば、特に限定されるものではない。

【0039】

ポリエステル・ポリアミド、ポリアミドの原料モノマーとしては、上記モノマー、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミン、6-アミノカプロン酸、 ϵ -カプロラ

クタム等のアミノカルボン酸等が挙げられる。

【0040】

本発明に用いられる付加重合系樹脂の原料モノマーとしては、ラジカル重合によりビニル系樹脂を得るものが代表的であるが、特に限定されるものではない。ビニル系樹脂を形成する上で使用される単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、ビニルナフタレン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、酢酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル類、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*tert*-ブチル、アクリル酸アミル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*tert*-ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルエミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸及びそのエステル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のエチレン性モノカルボン酸置換体、マレイン酸ジメチル等のエチレン性ジカルボン酸及びその置換体、例えばビニルメチルケトン等のビニルケトン類が挙げられる。また、必要に応じて架橋剤を添加することができる。付加重合系モノマーの架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリルなど、一般の架橋剤を用いることができる。

【0041】

架橋剤の付加量は、付加重合系モノマーの重量部を100重量部として、0.5重量部以上、1.5重量部以下であることが好ましい。0.5重量部未満では、架橋剤の効果がない。1.5重量部を超えた場合、熱による溶

融が困難となり、熱を用いて定着する際にトナーが定着不良となる。

【0042】

また、付加重合系樹脂の原料モノマーを重合させる際に重合開始剤を使用する。例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、その他のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、又は、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド等の過酸化物重合開始剤が挙げられる。これらは、重合体の分子量および分子量分布を調節する目的で二種類以上の重合開始剤を混合して使用することもできる。重合開始剤の使用量は、付加重合系樹脂の原料モノマー100部を基準として、0.05~15重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。

【0043】

本発明においては、縮重合系樹脂と付加重合系樹脂が化学的に結合された樹脂を得るため、両樹脂のモノマーのいずれとも反応しうる化合物を用いて重合するのが好ましい。このような両反応性モノマーとしては、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸ジメチル等の化合物が挙げられる。

【0044】

両反応性モノマーの使用量は、付加重合系樹脂の原料モノマー100部を基準として、2~20重量部、好ましくは3~10重量部である。2重量部より少ないと着色剤や帯電制御剤の分散が悪く地肌汚れなどの画像品質が悪化する。20重量部より多いと樹脂がゲル化してしまう不具合があった。

【0045】

以上のようなハイブリット樹脂は、両反応の進行および完了が同時である必要はなく、それぞれの反応温度、時間を選択して、独立に反応の進行を完了することができる。

【0046】

本発明のハイブリット樹脂は、縮重合系樹脂と付加重合系樹脂とを混合し、ビニル系樹脂の付加重合系原料モノマーおよび重合開始剤からなる混合物を滴下してあらかじめ混合し、まずラジカル反応によりビニル系樹脂からなる重合反

応を完了させ、次に反応温度を上昇させることにより縮重合反応によりポリエステル樹脂からなる縮重合反応を完了させる方法がある。この方法により、反応容器中で独立した2つの反応を並行して進行させることにより、2種の樹脂を効果的に分散させることが可能である。

【0047】

本発明において、トナー中の樹脂成分として、上記記載の樹脂以外の樹脂を、トナーの性能を損なわない範囲で、併用することもできる。この場合の使用可能な樹脂としては、例えば次のようなものが挙げられるが、これらに限定はされない。ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、石油系樹脂、水素添加された石油系樹脂。これらの樹脂は単独使用に限らず、二種以上併用することもできる。また、これらの製造法も特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれも利用できる。

【0048】

本発明に用いられる離型剤としては、公知のもの全てが使用できるが、特に脱遊離脂肪酸型カルナバワックス、モンタンワックス、及び酸化ライスワックスを単独又は組み合わせて使用することができる。特に脱遊離脂肪酸型カルナバワックスを含有するものが好ましい。カルナバワックスとしては、微結晶のものが良く、酸価が5以下であり、トナーバインダー中に分散した時の粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の粒径であるものが好ましい。モンタンワックスについては、一般に鉱物より精製されたモンタン系ワックスを指し、カルナバワックス同様、微結晶であり、酸価が5～14であることが好ましい。酸化ライスワックスは、米ぬかワックスを空気酸化したものであり、その酸価は、10～30が好ましい。その他の離型剤としては、固形シリコーンワニス、高級脂肪酸高級アルコール、モンタン系エステルワックス、低分子量ポリプロピレンワックス等、従来公知のいかなる離型剤をも混合して使用できる。これらの離型剤の使用量は、トナー樹脂成分に対し、1～20重量部、より好ましくは3～10重量部が良い。1重量部未満の場合、離型剤の析出が多くなり、流動性および現像機内などへの固着による不具合を生じる。また、トナーバインダー中に分散させる前の離型剤の体積平均粒径

は 1 0 ~ 8 0 0 μm が好ましい。1 0 μm 未満の場合はトナーバインダー中の分散径が小さく離径効果が十分でなくオフセットの不具合を生じた。8 0 0 μm を超えた場合トナーバインダー中の分散径が大きくなりトナー表面への離型剤の析出が大きくなり流動性および現像機内などへの固着による不具合を生じる。粒径の測定は堀場製作所製レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-920 を用いた。

【 0 0 4 9 】

本発明に用いられる磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物などが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

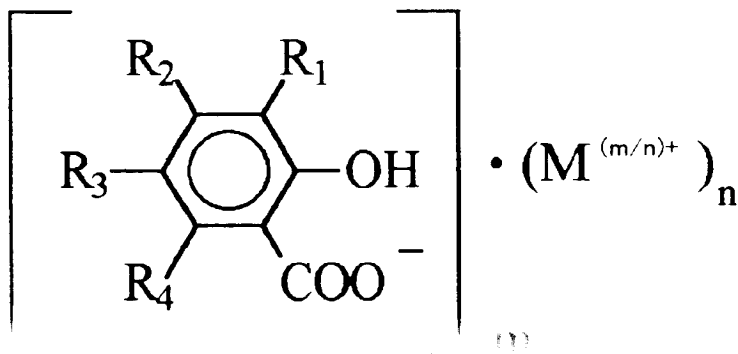
これらの強磁性体は平均粒径が 0. 1 ~ 2 μm 程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分 1 0 0 重量部に対し約 2 0 ~ 2 0 0 重量部、特に好ましくは樹脂成分 1 0 0 重量部に対し 4 0 ~ 1 5 0 重量部である。

【 0 0 5 1 】

又、本発明で用いたサリチル酸化合物は下記式で表わされる。

【 0 0 5 2 】

【 化 1 】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、水素原子又は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又はアリル基が望ましい。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同時に同じであっても異なっ

ていてもよい。 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 又は R_3 と R_4 は、結合により置換機基を有してもよい芳香族環又は脂肪族環を形成するものであってもよい。 M は金属を示し、 m は3以上の整数、 n は2以上の整数である。 m/n は整数である。)

【0053】

本発明の金属化合物の中心金属 M としては、3価以上のあらゆる金属が可能であるが、 Fe 、 Ni 、 Al 、 Ti 及び Zr が好ましく、人体に対する安全性などを考慮すると Fe が特に好ましい。

【0054】

本発明では、上記構成の樹脂とサリチル酸金属化合物を用いることにより、ホットオフセット性に改善効果が見られた。また、サリチル酸化合物の中心金属が2価の場合改善効果は見られなかった。

【0055】

本発明のトナーは、必要に応じて着色剤、帯電制御剤、流動性改良剤などを配合することも可能である。

【0056】

着色剤としては、例えばカーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6Cレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料等の染顔料など、従来公知のいかなる染顔料をも単独あるいは混合して使用し得、ブラックトナーとしてもフルカラートナーとしても使用できる。これらの着色剤の使用量はトナー樹脂成分に対して、通常1～30重量%、好ましくは3～20重量%である。

【0057】

帯電制御剤としては、ニグロシン染料、金属錯塩型染料、第四級アンモニウム塩等の従来公知のいかなる極性制御剤も、単独あるいは混合して使用できる。負の電荷制御剤としては、有機リン化合物、有機シリコン化合物、有機チタン化合物、有機鉛化合物等が挙げられる。これらの極性制御剤の使用量は、トナー樹脂成分に対して、0.1～10重量部、好ましくは1～5重量部である。

【 0 0 5 8 】

流動性改良剤としては、酸化ケイ素、酸化チタン、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム等、従来公知のいかなる流動性改良剤をも単独あるいは混合して使用できる。これらの流動性改良剤の使用量は、トナー重量に対し、0.1～5重量部、好ましくは0.5～2重量部である。

【 0 0 5 9 】

本発明の二成分現像剤として用いるキャリアとしては、公知のものがすべて使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のごとき磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂などで処理した物などが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

本発明におけるキャリアにコーティングし得る樹脂粉末としては、スチレン-アクリル共重合体、シリコーン樹脂、マレイン酸樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂エポキシ樹脂等がある。スチレン-アクリル共重合体の場合は、30～90重量%のスチレン分を有するものが好ましい。この場合スチレン分が30重量%未満だと現像特性が低く、90重量%を越えるとコーティング膜が硬くなって剥離しやすくなり、キャリアの寿命が短くなるからである。

【 0 0 6 1 】

又本発明におけるキャリアの樹脂コーティングは、上記樹脂の他に接着付与剤、硬化剤、潤滑剤、導電材、荷電制御剤等を含ってもよい。

【 0 0 6 2 】

本発明に関わる画像形成装置について説明する。

図1は、本発明の実施例を示す画像形成装置の現像装置部分の概略図である。

潜像担持体である感光体ドラム11の側方に配設された現像装置13は、支持ケース14、現像剤担持体としての現像スリーブ15、現像剤収容部材16、現像剤規制部材としての第1ドクターブレード17等から主に構成されている。

感光体ドラム11側に開口を有する支持ケース14は、内部にトナー18を収容するトナー収容部としてのトナーホッパー19を形成している。トナーホッパ

ー 1 9 の感光体ドラム 1 1 側寄りには、トナー 1 8 と磁性粒子であるキャリアとからなる現像剤 2 2 を収容する現像剤収容部 1 6 a を形成する現像剤収容部材 1 6 が、支持ケース 1 4 と一体的に設けられている。また、現像剤収容部材 1 6 の下方に位置する支持ケース 1 4 には、対向面 1 4 b を有する突出部 1 4 a が形成されており、現像剤収容部材 1 6 の下部と対向面 1 4 b との間の空間によって、トナー 1 8 を供給するためのトナー供給開口部 2 0 が形成されている。

【 0 0 6 4 】

トナーホッパー 1 9 の内部には、図示しない駆動手段によって回転されるトナー供給手段としてのトナーアジテータ 2 1 が配設されている。トナーアジテータ 2 1 は、トナーホッパー 1 9 内のトナー 1 8 をトナー供給開口部 2 0 に向けて攪拌しながら送り出す。また、トナーホッパー 1 9 の、感光体ドラム 1 と対向する側には、トナーホッパー 1 9 内のトナー 1 8 の量が少なくなったときにこれを検知するトナーエンド検知手段 1 4 c が配設されている。

【 0 0 6 5 】

感光体ドラム 1 とトナーホッパー 1 9 との間の空間には、現像スリーブ 1 5 が配設されている。図示しない駆動手段で図の矢印方向に回転駆動される現像スリーブ 1 5 は、その内部に、現像装置 1 3 に対して相対位置不変に配設された、磁界発生手段としての図示しない磁石を有している。

【 0 0 6 6 】

現像剤収容部材 1 6 の、支持ケース 1 4 に取り付けられた側と対向する側には、第 1 ドクターブレード 1 7 が一体的に取り付けられている。第 1 ドクターブレード 1 7 は、その先端と現像スリーブ 1 5 の外周面との間に一定の隙間を保った状態で配設されている。

【 0 0 6 7 】

現像剤収容部材 1 6 の、トナー供給開口部 2 0 の近傍に位置する部位には、規制部材としての第 2 ドクターブレード 2 3 が配設されている。第 2 ドクターブレード 2 3 は、その先端と現像スリーブ 1 5 の外周面との間に一定の隙間を保った状態で配設されている。

以上のように、本発明の現像装置は、感光体ドラム 1 の表面に形成される現像剤 2 2 の層の流れを妨げる方向、すなわち、自由端を現像スリーブ 1 5 の中心に向けて、基端を現像剤収容部材 1 6 の側に向けて配設されている第 1 ドクターブレード 1 7 と、自由端を現像スリーブ 1 5 の中心に向けて、基端を現像剤収容部材 1 6 の側に向けて配設されている第 2 ドクターブレード 2 3 とによって構成されている。

16に一体的に取り付けられている。

【0068】

現像剤収容部16aは、現像スリーブ15の磁力が及ぶ範囲で、現像剤22を循環移動させるに十分な空間を有するように構成されている。

【0069】

なお、対向面14bは、トナーホッパー19側から現像スリーブ15側に向けて下向きに傾斜するよう、所定の長さ l にわたって形成されている。これにより、振動、現像スリーブ15の内部に設けられた図示しない磁石の磁力分布のむら、現像剤22中の部分的なトナー濃度の上昇等が発生した際に、第2ドクターブレード23と現像スリーブ15の周面との間から現像剤収容部16a内のキャリアが落下しても、落下したキャリアは対向面14bで受けられて現像スリーブ15側に移動し、磁力で現像スリーブ15に磁着されて再び現像剤収容部16a内に供給される。これにより現像剤収容部16a内のキャリア量の減少を防止することができ、画像形成時における、現像スリーブ15の軸方向での画像濃度むらの発生を防止することができる。対向面14bの傾斜角度 α としては 5° 程度が、また、所定の長さ l としては、好ましくは2～20mm、さらに好ましくは3～10mm程度が望ましい。

【0070】

上記構成により、トナーホッパー19の内部からトナーアジテータ21によって送り出されたトナー18は、トナー供給開口部20を通して現像スリーブ15に担持された現像剤22に供給され、現像剤収容部16aへ運ばれる。そして、現像剤収容部16a内の現像剤22は、現像スリーブ15に担持されて感光体ドラム1の外周面と対向する位置まで搬送され、トナー18のみが感光体ドラム1上に形成された静電潜像と静電的に結合することにより、感光体ドラム1上にトナー像が形成される。

【0071】

さらに磁性キャリア22aのみからなるスタード剤をセツトすると、図2に示すように、磁性キャリア22aは現像スリーブ15の表面に磁着されるものと現像

剤収容部 1 6 a 内に收容されるものと分かれる。現像剤収容部 1 6 a 内に收容された磁性キャリア 2 2 a は、現像スリーブ 1 5 の矢印 a 方向への回転に伴い、現像スリーブ 1 5 内からの磁力によって矢印 b 方向へ、1 mm/s 以上の移動速度で循環移動する。そして、現像スリーブ 1 5 の表面に磁着された磁性キャリア 2 2 a の表面と現像剤収容部 1 6 a 内で移動する磁性キャリア 2 2 a の表面との境界部において界面 X が形成される。

【 0 0 7 2 】

次に、トナーホッパー 1 9 にトナー 1 8 がセットされると、トナー供給開口部 2 0 より現像スリーブ 1 5 に担持された磁性キャリア 2 2 a にトナー 1 8 が供給される。従って、現像スリーブ 1 5 は、トナー 1 8 と磁性キャリア 2 2 a との混合物である現像剤 2 2 を担持することとなる。

【 0 0 7 3 】

現像剤収容部 1 6 a 内では、收容されている現像剤 2 2 の存在により、現像スリーブ 1 5 によって搬送される現像剤 2 2 に対して、その搬送を停止させようとする力が働いている。そして、現像スリーブ 1 5 に担持された現像剤 2 2 の表面に存在するトナー 1 8 が界面 X へ搬送されると、界面 X 近傍における現像剤 2 2 間の摩擦力が低下して界面 X 近傍の現像剤 2 2 の搬送力が低下し、これにより界面 X 近傍での現像剤 2 2 の搬送量が減少する。

【 0 0 7 4 】

一方、合流点 Y より現像スリーブ 1 5 の回転方向上流側の現像剤 2 2 には、上述の現像剤収容部 1 6 a 内のような、現像スリーブ 1 5 によって搬送される現像剤 2 2 に対して、その搬送を停止させるような力は作用しないので、合流点 Y へ搬送されてきた現像剤 2 2 と界面 X を搬送される現像剤 2 2 との搬送量のバランスが崩れて現像剤 2 2 の玉突状態が発生し、図 3 に示すように合流点 Y の位置が上昇して界面 X を含む現像剤 2 2 の層厚が増加する。また、第 1 ドクターブレード 1 7 を通過した現像剤 2 2 の層厚も徐々に増加し、この増加した現像剤 2 2 が

【 0 0 7 5 】

そして、第 1 ドクターブレード 1 7 を通過した現像剤 2 2 が所定のトナー濃度

に達すると、図4に示すように、第2ドクターブレード23に掻き落とされて層状となった増加分の現像剤22がトナー供給開口部20を塞ぎ、この状態でトナー18の取り込みが終了する。このとき、現像剤収容部16a内ではトナー濃度が高くなることにより現像剤22の嵩が大きくなり、これにより現像剤収容部16a内の空間が狭くなることによって、現像剤22が図の矢印b方向に循環移動する移動速度も低下する。

【0076】

このトナー供給開口部20を塞ぐように形成された現像剤22の層において、第2ドクターブレード23に掻き落とされた現像剤22は、図4に矢印cで示すように、速度1mm/s以上の移動速度で移動して対向面14bで受けられるが、対向面14bが現像スリーブ15側に向けて角度 α で下方に傾斜し、かつ、所定長さ1を有しているため、現像剤22の層の移動による、トナーホッパー19への現像剤22の落下を防止することができ、現像剤22の量を常に一定に保つことができるので、トナー供給を常時一定に自己制御することが可能となる。

【0077】

本発明に用いられる定着装置は、基本的にトナー像を担持した支持体を、2本のローラの間を通すことによってトナー像の加熱定着を行なうものであり、例えば図5に示される構成を有するものである。図5において、1は定着ローラを、2は加圧ローラを、それぞれ表している。定着ローラ1はアルミニウム、鉄、ステンレス又は真鍮のような良熱伝導体から構成された金属シリンダー3の表面に、RTV、シリコーンゴム、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等からなるオフセット防止層4が被覆されている。金属シリンダー3の内部には、加熱ランプ5が配置されている。加圧ローラ2の金属シリンダー6は、定着ローラ1の金属シリンダー3と同じ材質が用いられる場合が多く、その表面には、PFA、PTFE等からなるオフセット防止層7が被覆されている。また、必ずしも必要で

ないが、図5に示すように、定着ローラ1と加圧ローラ2は、図示していないが、両端のバネにより圧接され回転する。この定着ローラ1と加圧ローラ2の間に、トナー像Tの付着した支持体S(紙等

の転写紙)を通過させ定着を行なう。

【0078】

本発明に用いられる定着装置は、定着ローラの金属シリンダーの厚みを0.7 mm以下とすることにより、定着ローラの温度立ち上がり特性を改善したものであり、極めて短時間で所定の温度まで立ち上げることができる。好ましい金属シリンダーの厚みは、用いる材料の強度、熱伝導率により異なるが、0.2～0.5 mmが好ましい。また、定着ローラと加圧ローラ間に加える荷重(面圧)は、 1.5×10^5 Pa以下であることが好ましい。面圧は、ローラ両端に加えられる荷重をローラ接触面積で割った値である。ローラ接触面積は、定着温度まで加熱したローラ間に、OHP用紙のような加熱により表面性の大きく変化するシートを通過させ、途中で停止し数10秒間後に排出し、表面性の変化した箇所の面積として求める。ローラ面圧はトナー像の定着には有利であるが、前記金属シリンダーの厚みを0.7 mm以下とした定着装置では、ローラの歪みを招くために大荷重は加えられず、その荷重は 1.5×10^5 Pa以下であり、好ましくは $0.4 \sim 1.0 \times 10^5$ Paである。

【0079】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を下記の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部数は全て重量部である。

【0080】

まず、本実施例等に用いるシリコーン樹脂を被覆層に有するキャリアの製造例を示す。これは公知の手段により行うことができる。

【0081】

キャリア製造例1

被覆層形成液の組成

シリコン樹脂溶液 (SR2411 東レシリコーン社製) 100部

トルエン 100部

トルエン 100部

上記処方をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被

覆層形成液を平均粒径 $80\ \mu\text{m}$ の球状フェライト 1000 重量部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成したキャリア A を得た。

【0082】

樹脂製造例

非線状ポリエステル樹脂 (A) の製造

フマル酸 10 mol、無水トリメリット酸 4 mol、ビスフェノール A (2, 2) プロピレンオキシド 6 mol、ビスフェノール A (2, 2) エチレンオキシド 4 mol をステンレス攪拌棒、流下式コンデンサー、窒素ガス導入管および温度計を装備したフラスコに入れ、窒素雰囲気下で 220°C の温度で攪拌しつつ縮重合反応をし非線状ポリエステル樹脂を得た。

【0083】

線状ポリエステル樹脂 (B) の製造

テレフタル酸 8 mol、無水トリメリット酸 3 mol、ビスフェノール A (2, 2) プロピレンオキシド 6 mol、ビスフェノール A (2, 2) エチレンオキシド 4 mol をステンレス攪拌棒、流下式コンデンサー、窒素ガス導入管および温度計を装備したフラスコに入れ、窒素雰囲気下で 220°C の温度で攪拌しつつ縮重合反応をし線状ポリエステル樹脂を得た。

【0084】

ハイブリッド樹脂 (C) の製造例

付加重合反応モノマーとしてスチレン 20 mol、ブチルメタクリレート 5 mol、重合開始剤として t-ブチルヒドロパーオキシド 0.4 mol を滴下ロートに入れ、付加重合、縮重合両反応性モノマーとしてフマル酸 10 mol、縮重合反応モノマーとして無水トリメリット酸 4 mol、ビスフェノール A (2, 2) プロピレンオキシド 6 mol、ビスフェノール A (2, 2) エチレンオキシド 4 mol、エステル化触媒としてジブチルスズオキシド 60 mol をステンレス攪拌棒、流下式コンデンサー、窒素ガス導入管および温度計を装備した

フラスコに入れ、

窒素雰囲気下で

車合系原料をあらかじめ混合したものを 1 時間かけて滴下した。終了後 1 時間以内に保ったまま 6 時間熟成した後、 220°C に昇温して反応して、ハイブリッド樹脂

脂を得た。

【0085】

上記樹脂（A）、（B）、（C）の重合度を、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行ない、所定の軟化点に達したときに反応を終了し、容器から抜き出し、冷却後粉碎して表1に示す特性値を持った樹脂を得た。

【0086】

実施例

表1に実施例1～7および比較例1～2で使用したポリエステル樹脂の物性値を示す。

【0087】

【表1】

表1

| | 非晶状樹脂(A) | | | 結晶樹脂(B) | | | ハイブリット樹脂(C) | | | Tm(A)-Tm(B) |
|------|-------------------|--------------|---------------------|-------------------|--------------|---------------------|-------------------|--------------|---------------------|-------------|
| | 酸価(AV) mgKOH/g | 軟化点(Tm) ℃ | ガラス転移点 (Tg) ℃ | 酸価(AV) mgKOH/g | 軟化点(Tm) ℃ | ガラス転移点 (Tg) ℃ | 酸価(AV) mgKOH/g | 軟化点(Tm) ℃ | ガラス転移点 (Tg) ℃ | |
| 実施例1 | 16.3 | 145.1 | 61.5 | 2.1 | 100.8 | 60.3 | 16.3 | 150.2 | 61.2 | 44.3 |
| 実施例2 | 16.3 | 145.1 | 61.5 | 2.1 | 100.8 | 60.3 | 24.5 | 113.5 | 59.5 | 44.3 |
| 実施例3 | 31.1 | 143.2 | 62.5 | 38.2 | 113.4 | 62.1 | 24.5 | 113.5 | 59.5 | 29.8 |
| 実施例4 | 20.8 | 156.2 | 63.5 | 9.8 | 95.5 | 56.5 | 24.5 | 113.5 | 59.5 | 60.7 |
| 実施例5 | 27.5 | 148.5 | 60 | 10.1 | 98.8 | 60.5 | 24.5 | 113.5 | 59.5 | 49.7 |
| 実施例6 | 27.5 | 148.5 | 60 | 10.1 | 98.8 | 60.5 | 24.5 | 113.5 | 59.5 | 49.7 |
| 実施例7 | 27.5 | 148.5 | 60 | 10.1 | 98.8 | 60.5 | 24.5 | 113.5 | 59.5 | 49.7 |
| 比較例1 | 16.3 | 145.1 | 61.5 | 2.1 | 100.8 | 60.3 | — | — | — | — |
| 比較例2 | 16.3 | 145.1 | 61.5 | 2.1 | 100.8 | 60.3 | — | — | — | — |

軟化温度は高化式フローテスター（島津製作所製）を用いてJIS K72101に記載された方法に準拠して行なった。1cm³の資料を昇温速度6℃/minで加熱しながら、プランジャーにより20Kg/cm²の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これにより、プランジャー降下量-温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとすると、h/2に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化点とする。

【0088】

酸価はJIS K0070に記載された方法に準拠して測定を行なった。

ガラス転移点は島津製作所製示差走査熱量計DSC-60を用いて、10℃/分で室温から200℃まで昇温した後、降温速度10℃/分で室温まで冷却した

後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインとガラス転移点以上のベースラインの高さ h が $1/2$ に相当する曲線をガラス転移点 (T_g) とする。

【0090】

実施例 1

上記製造例で得られた表 1 のような特性をもった樹脂 (A)、(B)、及び (C) を用いてトナーを作製した。

| | | |
|---|----------|-------|
| 非線状ポリエステル樹脂 (A) | Mw : 8 万 | 4 0 部 |
| 線状ポリエステル樹脂 (B) | Mw : 1 万 | 4 5 部 |
| ハイブリット樹脂 (C) | | 1 5 部 |
| ポリエステル (Mw 5 万) / スチレン-アクリル (Mw 2 0 万) = 8 0 / 2 0 | | |
| カルナバワックス (融点 82°C 、酸価 2、体積平均粒径 $500\mu\text{m}$) | | 3 部 |
| マグネタイト微粒子 (粒径 $0.25\mu\text{m}$) | | 8 部 |
| 3, 5-ジ-tertブチルサリチル酸 Zn (II) 錯体 | | 3 部 |

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪搬混合した後、ロールミルで $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度で約 30 分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミルで粉碎分級し、体積平均粒径 $11.0\mu\text{m}$ であつ $5\mu\text{m}$ 以下粒子が 15 個数% の粒径分布を持ったトナーを得た。添加剤 (R 9 7 2 日本アエロジル社製) をトナー 100 部に対して 0.8 部添加し、ヘンシェルミキサーで攪拌混合後メッシュを通して大粒径の粒子を削除し最終トナーを得た。このトナー 2.5 部に対して、キャリア A 9 7.5 部とをボールミルで混合し、現像剤 1 を得た。

【0091】

実施例 2

実施例 1 のハイブリット樹脂を表 1 のような特性を持ったポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナーと現像剤 2 を作製した。

実施例 3

実施例 2 の非線ポリエステル状樹脂 (A) および線状ポリエステル樹脂 (B)

を表 1 のような特性を持ったポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例 2 と同様にしてトナーと現像剤 3 を作製した。

【0093】

実施例 4

実施例 2 の非線状ポリエステル樹脂 (A) および線状ポリエステル樹脂 (B) を表 1 のような特性を持ったポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例 2 と同様にしてトナーと現像剤 4 を作製した。

【0094】

実施例 5

実施例 2 の非線状ポリエステル樹脂 (A) および線状ポリエステル樹脂 (B) を表 1 のような特性を持ったポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例 2 と同様にしてトナーと現像剤 5 を作製した。

【0095】

実施例 6

実施例 5 のトナーの粒径分布を体積平均粒径 $7.5 \mu\text{m}$ であり $5 \mu\text{m}$ 以下が 45 個数%である粒度分布を持ったトナーに変更した以外は、実施例 5 と同様にしてトナーと現像剤 6 を作製した。

【0096】

実施例 7

実施例 5 の 3, 5-ジ-tertブチルサリチル酸 Zn (II) 錯体を 3 価 Fe (III) に変更した以外は、実施例 5 と同様にしてトナーと現像剤 7 を作製した。

【0097】

比較例 1

実施例 1 のハイブリット樹脂 (C) を除いた以外は、実施例 1 と同様にしてトナーと現像剤 8 を作製した。

【0098】

例 2

実施例 1 のハイブリット樹脂 (C) を、スチレン-メチルメタクリレート共重合体 (Mw: 5 万、酸価: 23.3 mg KOH/g Tm: 109.7°C Tg

: 6 2. 5℃) に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナーと現像剤 9 を作製した。

【0 0 9 9】

各現像剤の評価内容に関しては以下に示すように行った。

(定着性評価)

定着ローラーとしてテフロンローラーを使用した(株)リコー製複写機 MF-200 の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ 6 2 0 0 紙をセットし複写テストを行った。定着温度を変えて、低温定着性はコールドオフセット発生温度、ホットオフセット性はホットオフセット発生温度により評価を行った。尚コールドオフセットの評価条件は、紙送りの線速度を 1 4 0 mm/s、面圧 1.2×10^5 Pa、ニップ幅 3 mm、耐ホットオフセットの評価条件は紙送りの線速度を 5 0 mm/s、面圧 2.0×10^5 Pa、ニップ幅 4. 5 mm と設定した。

【0 1 0 0】

コールドオフセット発生温度及びホットオフセット発生温度を以下のように 5 段階で評価した。

(耐コールドオフセット)

(良) ◎: 1 2 5℃未満、○: 1 2 5~1 3 5、□: 1 3 5~1 4 5、
△: 1 4 5~1 5 5、×: 1 5 5 以上 (悪)

(耐ホットオフセット)

(良) ◎: 2 0 1℃以上、○: 2 0 0~1 9 1℃、□: 1 9 0~1 8 1℃、
△: 1 8 0~1 7 1、×: 1 7 0 以下 (悪)

の 5 段階で行った。

【0 1 0 1】

(粉碎性評価)

平均粒径 1 mm 以下に破砕されているトナーを、日本ニューマチックの社製の

粉砕機を用いて、 100 ± 10 mm の篩を通過するトナーを採取した。

、判定基準により評価した。

(良) ◎: 7 k g 以上、○: 7 ~ 5 k g、□: 5 ~ 3 k g、

【0 1 0 2】

トナー試料 20 g を 20 ml のガラス瓶に入れ、60℃の高温槽に4時間放置し、その後針入度試験（JIS K 2235-1991）にて針入度を以下のよう
に評価した。

(良) ◎: 10 mm以上、○: 9.9 ~ 5 mm、△: 4.9 ~ 3 mm、
×: 2.9 ~ 0 mm (悪)

【 0 1 0 3 】

上記のように作製した現像剤、トナーを用い、図1に示される現像装置を（株）リコー製の

10万枚ランニング出力した後の画像サンプルを見て画像濃度、地肌汚れ、中間調再現性、画像濃度均一性、細線再現性を以下の基準により評価した。

◎：特に優れる、○：優れるものを、△：少し劣る、×：極めて劣る

【 0 1 0 4 】

高温高湿環境（30℃、80％RH）でさらに10000枚ランニング出力した後の感光体の表面観察からフィルミングの状態を目視で以下の基準により評価した。

◎：極めて良好　○：良好、×：変色あり（多発）

【 0 1 0 5 】

結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 6 】

【表 2】

表 2

| | 耐ホットオフセット | 耐ホットオフセット | 粉碎性 | 耐熱保存性 | 画像温度 | 地肌汚れ | 中間調再現性 | 画像温度均一性 | 線調再現性 | フィルミング |
|------|-----------|-----------|-----|-------|------|------|--------|---------|-------|--------|
| 実施例1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例7 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | ○ | □ | X | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例2 | ○ | ○ | ○ | ○ | X | X | X | X | ○ | X |

【0107】

【発明の効果】

本発明は、請求項1の発明により、トナー補給機構等を必要としない小型で安価な現像装置であっても、高画質で低温定着性と耐ホットオフセット性、耐熱保存性、生産性を確保でき、トナーへの帯電付与が十分に行われ、トナー飛散や地肌汚れ、スジ状汚れのない良好な画像を提供できる。

【0108】

請求項2及び3の発明により、離型剤の効果が充分となる。

また、請求項4の発明により、更なる定着可能温度幅と粉碎性を高めることが可能である。 $T_m(A) > T_m(C) > T_m(B)$ とすることにより、地肌汚れに改善効果があり、かつ、 $|T_g(A) - T_g(B)| < 10 (^{\circ}\text{C})$ 、 $30 \leq T_m(A) - T_m(B) \leq 60 (^{\circ}\text{C})$ とすることで、低温定着性とホットオフセット性の両立が可能となる。

【0109】

請求項5の発明により、更なる低温定着化が図れ、請求項6の発明により細線再現性に優れているトナーを提供できる。さらに、請求項7～10発明により耐ホットオフセットに効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明の画像形成装置の一実施形態を示す概略図である。

【図2】

本発明の画像形成装置における現像剤の挙動を説明する一例の部分側断面図で

ある。

【図 3】

本発明の画像形成装置における現像剤の挙動を説明する一例の部分側断面図である。

【図 4】

本発明の画像形成装置における現像剤の挙動を説明する一例の部分側断面図である。

【図 5】

本発明の定着装置の一例の概略図である。

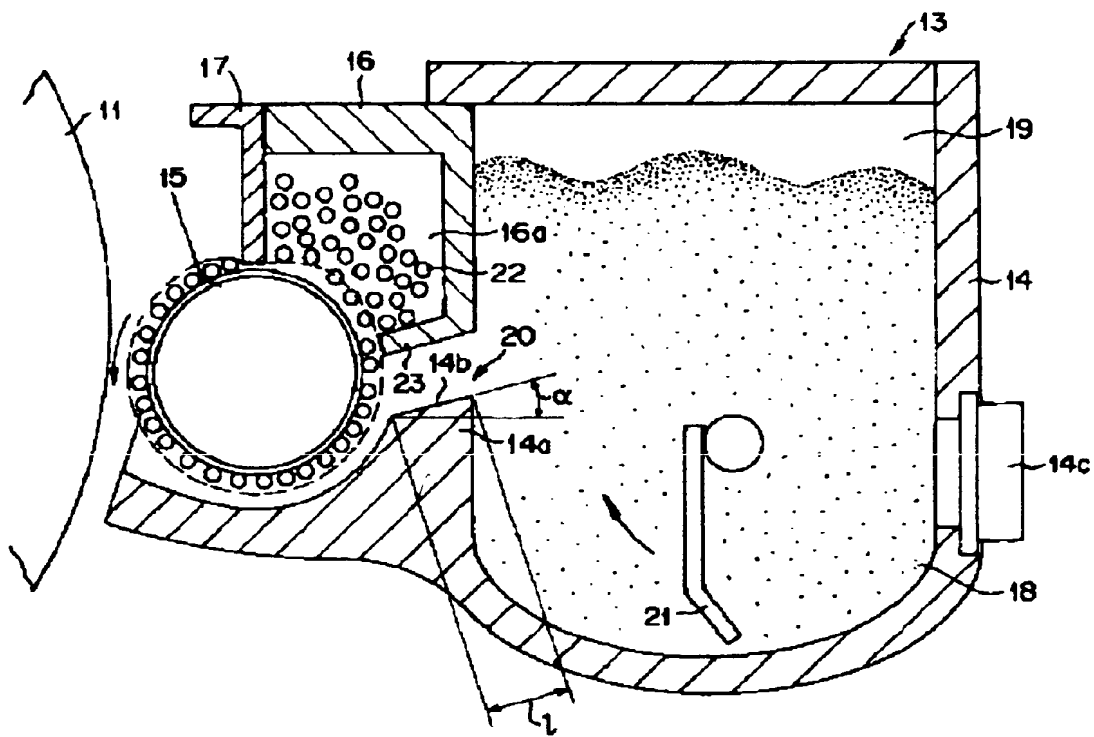
【符号の説明】

- 1 定着ローラ
- 2 加圧ローラ
- 3 金属シリンダー
- 4 オフセット防止層
- 5 加熱ランプ
- 6 金属シリンダー
- 7 オフセット防止層
- 8 加熱ランプ
- T トナー像
- S 支持体
- 1 1 潜像担持体（感光体ドラム）
- 1 3 現像装置
- 1 4 支持ケース
- 1 4 a 1 4 の突出部
- 1 4 b 1 4 a の対向面
- 1 4 c トナーエンド検知手段
- 1 6 現像剤収容部
- 1 7 第 1 の規制部材（第 1 ドクターブレード）

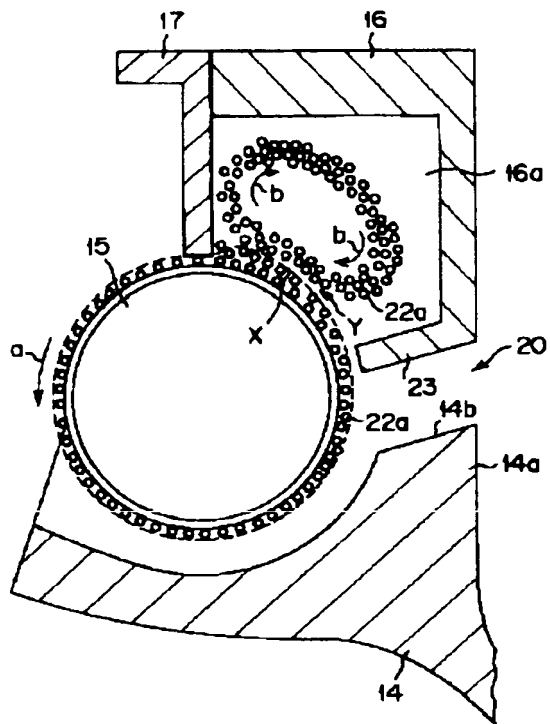
- 1 8 トナー
- 1 9 トナー収容部（トナーホッパー）
- 2 0 トナー収容開口部
- 2 1 トナー供給手段（トナーアジテータ）
- 2 2 現像剤
- 2 2 a 磁性キャリア
- 2 3 第 2 の規制部材（第 2 ドクターブレード）
- α 対向面 1 4 b の傾斜角度
- l 対向面 1 4 b の長さ
- X 界面部（界面）
- Y 合流点

【書類名】 図面

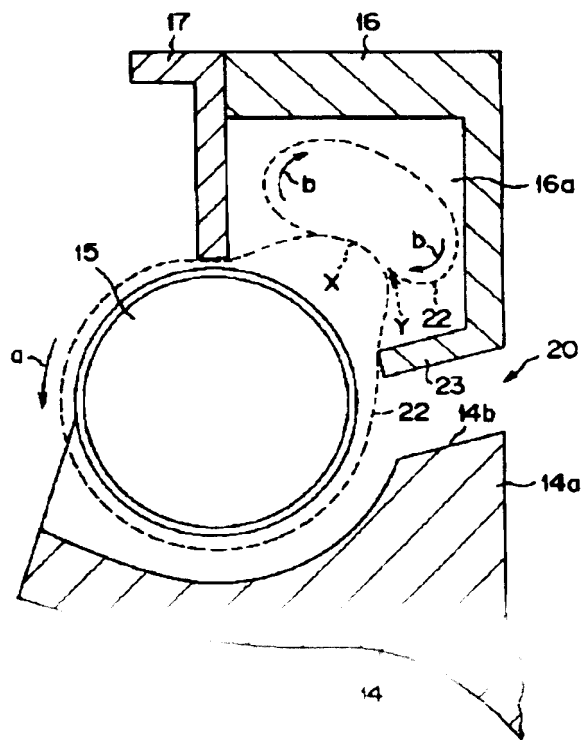
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナーへの帯電の付与が十分に行われ、トナー飛散や地肌汚れ、スジ状汚れのない良好な画像を得ることができる画像形成方法、装置及びトナーを提供する。

【解決手段】 内部に磁界発生手段を有し、二成分現像剤を担持して搬送する現像剤担持体 1 5 と、現像剤の量を規制する第 1 の規制部材 1 7 と、第 1 の規制部材により掻き落とされた現像剤 2 2 を收容する現像剤收容部 1 6 a と、現像剤担持体にトナーを供給するトナー收容部 1 9 と、現像剤の増加分の通過を規制する第 2 の規制部材 2 3 を有し、現像担持体上の現像剤のトナー取り込み状態の変化が可能な画像形成装置に、結着樹脂、離型剤、磁性体を含有する静電荷現像用トナーであって、該結着樹脂が非線状ポリエステル樹脂（A）と、線状ポリエステル樹脂（B）と、同一反応容器中で縮重合反応と付加重合反応の並行反応により得られる樹脂（C）を含有する磁性トナーとキャリアとを含有する現像剤を用いる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 4 7]

| | |
|----------|------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 |
| 氏 名 | 株式会社リコー |